

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>H33574</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/09387</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>26/09/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>02/10/1999</b>
Anmelder <b>E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

### 4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

### 5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B05D7/00 B05D7/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 35 447 C (HERBERTS GMBH) 20. November 1997 (1997-11-20)	1,2,5-9
Y	Seite 1, Zeile 38 - Zeile 42 Seite 3, Zeile 10 - Zeile 41 Seite 4, Zeile 5 - Zeile 12 Seite 4, Zeile 62 - Zeile 64 Anspruch 1	3,4
Y	DE 196 04 177 A (HENKEL KGAA) 7. August 1997 (1997-08-07) Spalte 4, Zeile 67 - Spalte 5, Zeile 20	3,4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Mai 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Slembrouck, I

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09387

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19635447 C	20-11-1997	AU 3527897 A	05-03-1998
		CA 2214281 A	28-02-1998
		EP 0826431 A	04-03-1998
		JP 10085660 A	07-04-1998
DE 19604177 A	07-08-1997	WO 9729141 A	14-08-1997
		EP 0879254 A	25-11-1998
		JP 2000504750 T	18-04-2000



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/24946 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B05D 7/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09387

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. September 2000 (26.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 47 433.8 2. Oktober 1999 (02.10.1999) DE  
199 56 659.3 25. November 1999 (25.11.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US). **REKOWSKI, Volker** [DE/DE]; Im Stengelken 6, 44892 Bochum (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRANDT, Lutz** [DE/DE]; Kupferdreher Strasse 105, 45257 Essen (DE). **FLOSBACH, Carmen** [DE/DE]; Marpe 41, 42287 Wuppertal (DE). **FRIGGE, Eva** [DE/DE]; Kohlentreiberweg

9, 45549 Sprockhövel (DE). **KRUMPOLT, Frank-Jürgen** [DE/DE]; Starenstrasse 103, 42389 Wuppertal (DE). **KURZ, Christine** [DE/DE]; Eulerweg 5d, 42659 Solingen (DE). **MAAG, Karin** [DE/DE]; Kapelle 23, 79594 Inzlingen (DE). **MATTEN, Stefanie** [DE/DE]; Horather Strasse 163, 42111 Wuppertal (DE).

(74) Anwalt: **GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PROP ROOS**; Brucknerstrasse 20, 40593 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**Veröffentlicht:**

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BASE VARNISH/CLEAR VARNISH-TWO-COAT VARNISHES AND/OR TRANSPARENT SEALING LAYERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BASISLACK/KLARLACK-ZWEISCHICHTLACKIERUNGEN UND/ODER TRANSPARENTEN VERSIEGELUNGSSCHICHTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a base varnish/clear varnish-two-coat varnish and/or a transparent sealing layer on the outer covering layer of a varnished surface of a substrate by applying a transparent, covering agent which can be hardened by radical polymerization and can also be hardened by exposing said agent to energy rich radiation. A transparent covering agent is used whose hard resin body comprises: I. 70 to 100 weight % of olefinic groups which can undergo radical polymerization and contain oligo- and/or prepolymers and II. 0 to 30 weight % of olefinic groups which can be polymerized and contain reactive diluents having a respective calculated molar mass of less than 500. The components I comprise from 75 to 100 weight % of an aliphatic urethane(meth)acrylate with a (meth)acryloyl functionality of on average 3 to 4.5 per molecule and a calculated molecular mass of at least 826. Said components are formed by conversion of acyclic aliphatic diisocyanates with 8 C-atoms and/or polyisocyanates derived from such diisocyanates comprising low molecular weight aliphatic compounds which have one or more hydroxyl groups in addition to one or more (meth)acryloyl groups.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierung und/oder einer transparenten Versiegelungsschicht auf der äußeren Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats durch Aufbringen eines transparenten, durch radikalische Polymerisation härtbaren Überzugsmittels und Aushärten unter Einwirkung energiereicher Strahlung, wobei ein transparentes Überzugsmittel verwendet wird, dessen Harzfestkörper besteht aus: I. 70 bis 100 Gew.-% von radikalisch polymerisierbaren, olefinische Gruppen aufweisenden Oligo- und/oder Prepolymeren und II. 0 bis 30 Gew.-% von radikalisch polymerisierbaren, olefinische Gruppen aufweisenden Reaktivverdünnern mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500, wobei die Komponente I zu 75 bis 100 Gew.-% aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826 besteht, erhältlich durch Umsetzung von acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-Atomen und/oder von solchen Diisocyanaten abgeleiteten Polyisocyanaten mit niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen.

WO 01/24946 A2



**Verfahren zur Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen**  
**und/oder transparenten Versiegelungsschichten**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Überzugsschichten, insbesondere der Klarlackschichten von dekorativen Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen und/oder von transparenten Versiegelungsschichten auf der äußeren Überzugsschicht von lackierten Oberflächen eines Substrats unter Verwendung strahlenhärtender Überzugsmittel, sowie die dabei erhaltenen Substrate.

Aus EP-A-0 540 884 und WO 98 40 171 sind Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen durch Auftrag einer Klarlackschicht aus einem strahlenhärtbaren Überzugsmittel auf eine pigmentierte Basislackschicht und nachfolgende Härtung der Klarlackschicht durch Einwirkung aktinischer Strahlung bekannt. In beiden Patentdokumenten werden unter anderem Klarlackzusammensetzungen beschrieben, die Urethan(meth)acrylate enthalten.

Die Klarlackformulierungen gemäß EP-A-0 540 884 und WO 98 40 171 sind geeignet zur Herstellung kratzfester Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen, die Flexibilität der Zweischichtlackierungen ist jedoch verbesserungsbedürftig. Die in den Beispielen von EP-A-0 540 884 und WO 98 40 171 genannten Klarlacke weisen relativ hohe Gehalte an schwer oder nicht flüchtigen Reaktivverdünnern auf, die nach der Applikation der Klarlacke zu einem unerwünschten Anlösen der Basislackschichten mit der Folge von Farbton- oder Effektabweichungen führen können.

Aus der EP-A-0 568 967 ist ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen durch Auftrag einer wärmehärtbaren Klarlackschicht auf eine pigmentierte Basislackschicht, nachfolgende Wärmehärtung und Auftrag einer weiteren Klarlackschicht auf der Basis von strahlenhärtbaren Überzugsmitteln und nachfolgende Härtung der zweiten Klarlackschicht durch Einwirkung aktinischer Strahlung bekannt.

Die Anforderungen an die Kratzbeständigkeit von Fahrzeuglackierungen steigen ständig. Nach den Beispielen der EP-A-0 568 697 hergestellte Mehrschichtlackierungen sind zwar kratzfest, jedoch sehr spröde.

5

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von transparenten Überzugsschichten, insbesondere im Rahmen von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen und/oder von transparenten Versiegelungsschichten auf der äußeren Überzugsschicht einer lackierten Substratoberfläche, wobei die äußere

10 Klarlackschicht und/oder Versiegelungsschicht neben hervorragender Kratzfestigkeit eine gute Flexibilität aufweist. Die Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen und/oder Versiegelungsschichten sollen als Fahrzeuglackierung geeignet sein. Farbton- und Effektabweichungen durch Anlösen der Basislackschichten durch den Klarlack sollen nicht auftreten.

15

Die Aufgabe kann gelöst werden, wenn man eine durch radikalische Polymerisation härtbare Klarlackschicht auf eine zuvor aufgebraute farb- und/oder effektgebende Basislackschicht und/oder eine transparente Überzugsmittelschicht auf der äußeren Überzugsschicht einer lackierten Substratoberfläche aufbringt und unter Einwirkung

20 energiereicher Strahlung aushärtet, wobei zur Aufbringung der äußeren Klarlackdeckschicht und/oder Versiegelungsschicht ein transparentes Überzugsmittel verwendet wird, dessen Harzfestkörper als wesentlichen oder einzigen Bestandteil ein aliphatisches Urethan(meth)acrylat enthält.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer

25 Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierung und/oder einer transparenten Versiegelungsschicht auf der äußeren Überzugsschicht einer lackierten Substratoberfläche, bei dem man eine durch radikalische Polymerisation härtbare Klarlackschicht auf eine zuvor aufgebraute farb- und/oder effektgebende Basislackschicht und/oder eine transparente Überzugsmittelschicht auf die äußere

30 Überzugsschicht einer lackierten Substratoberfläche aufbringt und unter Einwirkung energiereicher Strahlung aushärtet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Aufbringung der äußeren Klarlackschicht und/oder Versiegelungsschicht ein transparentes



Überzugsmittel verwendet, dessen Harzfestkörper besteht aus:

- I. 70 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 90 bis 100 Gew.-%, eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Oligo- und/oder  
5 Prepolymerer und
- II. 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Reaktivverdünner mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500,

10 wobei die Komponente I zu 75 bis 100 Gew.% aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826 besteht, welches erhältlich ist durch Umsetzung von acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit  
15 oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen.

20 Unter (Meth)acryl wird hier Acryl- und/oder Methacryl verstanden.

Der Harzfestkörper der im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Klarlackdeckschicht und/oder Versiegelungsschicht verwendeten Überzugsmittel besteht aus Bindemittel (Komponente I) und gegebenenfalls vorhandenem Reaktivverdünner  
25 (Komponente II) im vorstehend angegebenen Gewichtsverhältnis. Der Begriff "Harzfestkörper" berücksichtigt nicht, daß die Komponente I oder insbesondere die Komponente II eventuell flüchtige, beispielsweise während Applikation oder Härtung der Klarlackdeckschicht und/oder Versiegelungsschicht flüchtige Anteile enthalten kann und schließt derartige Anteile daher nicht aus.

30 Es ist erfindungswesentlich, daß die Komponente I zu 75 bis 100 Gew.-%, bevorzugt zu 90 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 100 Gew.-% aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis

- 4.5 pro Molekül, bevorzugt über 3 und unter 4, und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826, beispielsweise bis unter 2500 besteht, wobei das aliphatische Urethan(meth)acrylat erhältlich ist durch Umsetzung eines acyclischen aliphatischen Diisocyanats mit 8 C-Atomen und/oder auf solchen Diisocyanaten basierenden
- 5 Polyisocyanaten mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen.
- 10 Bei Unterschreitung der (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 pro Molekül des aliphatischen Urethan(meth)acrylats ist die Kratzfestigkeit der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Klarlackdeckschicht und/oder Versiegelungsschicht nicht zufriedenstellend, während deren Flexibilität die gestellten Anforderungen erfüllt. Bei Überschreitung der (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 4,5 pro Molekül
- 15 des aliphatischen Urethan(meth)acrylats sind sowohl Kratzfestigkeit als auch Flexibilität der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Klarlackdeckschicht und/oder Versiegelungsschicht nicht zufriedenstellend. Überraschenderweise wird offenbar im Bereich einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül des aliphatischen Urethan(meth)acrylats ein Optimum hinsichtlich der Verbindung von
- 20 Kratzfestigkeit und Flexibilität der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Klarlackdeckschicht und/oder Versiegelungsschicht durchlaufen.

Die Verwendung des vorstehend definierten aliphatischen Urethan(meth)acrylats erlaubt Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel mit einem nur geringen

25 Gehalt an oder ohne Reaktivverdünner (Komponente II) im Harzfestkörper zu formulieren. Eine Basislackschichten anlösende Wirkung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Klarlacküberzugsmittel kann somit minimiert oder praktisch ausgeschlossen werden.

- 30 Das aliphatische Urethan(meth)acrylat der Komponente I kann hergestellt werden, indem acyclische aliphatische Diisocyanate mit 8 C-Atomen und/oder auf solchen Diisocyanaten

basierende Polyisocyanate mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen umgesetzt werden. Es ist  
5 bevorzugt, wenn niedermolekulare aliphatische Diole und/oder Polyole bei der Herstellung der aliphatischen Urethan(meth)acrylate miteingesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen Isocyanaten, niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, und bevorzugt miteingesetzten niedermolekularen  
10 aliphatischen Diolen und/oder Polyolen wird so gewählt, daß das aliphatische Urethan(meth)acrylat eine (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5, bevorzugt mehr als 3 und unter 4 pro Molekül und eine errechnete Molekularmasse von mindestens 826, beispielsweise bis unter 2500, bevorzugt unter 2000 aufweist. Im bevorzugten Fall des Miteinsatzes von niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder  
15 Polyolen bei der Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats der Komponente I beträgt das Verhältnis von Hydroxylequivalenten aus den niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen zu Hydroxylequivalenten aus niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, beispielsweise bevorzugt von 0,05 : 1  
20 bis 0,5 : 1.

Die Umsetzung zum aliphatischen Urethan(meth)acrylat kann in einem einzigen Syntheseschritt erfolgen. Werden, wie es bevorzugt ist, niedermolekulare aliphatische Diole und/oder Polyole bei der Synthese des aliphatischen Urethan(meth)acrylats  
25 miteingesetzt, ist die Herstellung in mehreren aufeinander folgenden Syntheseschritten bevorzugt, beispielsweise indem zunächst in einem oder mehreren Syntheseschritten aus Di- bzw. Polyisocyanat und niedermolekularen aliphatischen Diol(en) und/oder Polyol(en) ein Isocyanatgruppen aufweisendes Urethanprepolymer mit einem auf den Festkörper bezogenen Isocyanatgehalt von beispielsweise 10 bis 20 Gew.-% (berechnet  
30 als NCO, Formelgewicht 42) hergestellt wird, welches anschließend mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, zum

aliphatischen Urethan(meth)acrylat umgesetzt wird. Gleiches gilt für den Fall, wenn neben niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine Hydroxylgruppe und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, auch niedermolekulare aliphatische Verbindungen, die mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder  
5 mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, bei der Synthese des aliphatischen Urethan(meth)acrylats eingesetzt werden.

Die Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats kann lösemittelfrei in der Schmelze oder in Gegenwart von inerten Lösemitteln, wie z.B. Xylol, Butylacetat, N-  
10 Methylpyrrolidon bei Temperaturen beispielsweise von 20 bis 80°C erfolgen. Die Lösemittel können anschließend bis zum gewünschten Gehalt entfernt werden, beispielsweise durch Destillation im Vakuum.

Bei den zur Synthese der aliphatischen Urethan(meth)acrylate eingesetzten Di- bzw.  
15 Polyisocyanaten handelt es sich um acyclische aliphatische Diisocyanate mit 8 C-Atomen wie Methylpentandiisocyanat (MPDI) oder Hexandiisocyanat (HDI), sowie bevorzugt auf diesen Diisocyanaten basierende Polyisocyanate, die Heteroatome in die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Uretidiongruppen  
20 und/oder Biuretgruppen aufweisende, auf acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-Atomen, wie z.B. auf MPDI und/oder auf HDI basierende Polyisocyanate. Bevorzugt sind HDI-basierende Polyisocyanate. Besonders bevorzugt sind die in der Lacktechnologie bekannten HDI-basierenden Polyisocyanate, wie das Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret und das sich von HDI ableitende Isocyanurat.

25

Bei den zur Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats eingesetzten niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, handelt es sich  
beispielsweise um Verbindungen aus deren Summenformel sich ein  
30 Molekulargewichtsbereich beispielsweise von 116 bis 340 errechnet. Es kann sich um cycloaliphatische, bevorzugt aber um acyclische aliphatische Verbindungen handeln, die eine oder mehrere, beispielsweise zwei oder drei Hydroxylgruppen und zugleich eine

oder mehrere, beispielsweise zwei oder drei (Meth)acryloylgruppen als Substituenten tragen. Bevorzugt sind niedermolekulare aliphatische Verbindungen, die jeweils nur eine Hydroxylgruppe und nur eine (Meth)acryloylgruppe tragen. Beispiele sind Pentaerythrittri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Glycerindi- und -mono(meth)acrylat, 5 Trimethylolpropandi- und -mono(meth)acrylat. Beispiele für die bevorzugten, nur eine Hydroxyl- und nur eine (Meth)acryloylgruppe pro Molekül aufweisenden niedermolekularen aliphatischen Verbindungen sind Hydroxyalkyl(meth)acrylate wie z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, die isomeren Hydroxypropyl(meth)acrylate, die isomeren Hydroxybutyl(meth)acrylate, aber auch Addukte von Glycidyl(meth)acrylat und 10 aliphatischen Monocarbonsäuren oder Addukte von (Meth)acrylsäure und gesättigten Monoepoxidverbindungen wie Versäureglycidylester.

Bei den zur Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats bevorzugt miteingesetzten niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen handelt es 15 sich beispielsweise um Verbindungen aus deren Summenformel sich ein Molekulargewichtsbereich beispielsweise von 62 bis 236 errechnet. Es kann sich um cycloaliphatische, bevorzugt aber um acyclische aliphatische Verbindungen handeln, die zwei oder mehrere, beispielsweise bis zu vier Hydroxylgruppen als Substituenten tragen. Beispiele für Polyole sind Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Glycerin. Beispiele für Dirole 20 sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Butylethylpropandiol, Esterdiol 204 (Pivalylpivalat), Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol A. Falls die aliphatischen Urethan(meth)acrylate in Wasser selbstemulgierende Eigenschaften besitzen sollen, können entsprechende Mengenanteile von niedermolekularen aliphatischen Diolen 25 und/oder Polyolen, die ionische oder in ionische Gruppen überführbare Gruppen aufweisen, bei der Synthese des aliphatischen Urethan(meth)acrylats mitverwendet werden. Beispielsweise können Carboxylgruppen tragende niedermolekulare aliphatische Dirole und/oder Polyole, wie Dimethylolpropionsäure, beispielsweise in einem dem aliphatischen Urethan(meth)acrylat eine Säurezahl von 15 bis 60 mg KOH/g 30 verleihenden Mengenanteil als niedermolekulares aliphatisches Diol verwendet werden.

Die Komponente I des Harzfestkörpers der Klarlacküberzugsmittel und/oder

Versiegelungsüberzugsmittel kann 0 bis 25, bevorzugt nur 0 bis 10 Gew.-% von den vorstehend beschriebenen aliphatischen Urethan(meth)acrylaten verschiedene Poly- oder Oligomere, die radikalisch polymerisierbare, olefinische Doppelbindungen, insbesondere (Meth)acryloylgruppen im Molekül aufweisen, enthalten. Solche Poly- oder Oligomere haben beispielsweise zahlenmittlere Molekularmassen ( $M_n$ ) im Bereich von 500 bis 10000, besonders bevorzugt von 500 bis 3000 und weisen beispielsweise durchschnittlich 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 10 radikalisch polymerisierbare, olefinische Doppelbindungen pro Molekül auf. Beispiele für solche Poly- oder Oligomere sind entsprechende (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylcopolymere, Epoxidharz(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, von den aliphatischen Urethan(meth)acrylaten der Komponente I verschiedene Polyurethan(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, ungesättigte Polyurethane oder Silikon(meth)acrylate. Besonders bevorzugt enthält die Komponente I des Harzfestkörpers der Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel keine von den vorstehend beschriebenen aliphatischen Urethan(meth)acrylaten verschiedene Poly- oder Oligomere mit radikalisch polymerisierbaren, olefinischen Doppelbindungen.

Der Harzfestkörper der Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel kann als Komponente II 0 bis 30, mehr bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und noch bevorzugter 0 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Reaktivverdünner mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500 enthalten. Es ist besonders bevorzugt, den Anteil der Reaktivverdünner am Harzfestkörper niedrig zu wählen und insbesondere auf die Anwesenheit von Reaktivverdünnern im Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel zu verzichten. Bei den Reaktivverdünnern der Komponente II handelt es sich um niedermolekulare Verbindungen, die mono-, di- oder polyungesättigt sein können. Bei den Reaktivverdünnern kann es sich um flüchtige oder schwer oder nichtflüchtige Verbindungen handeln. Beispiele für Reaktivverdünner sind: (Meth)acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbester, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharnstoffe, Ethylen- und Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3- und 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerintri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Trimethylolpropantri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Styrol.

Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri- und -tetra(meth)acrylat, Di- und Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, sowie deren Gemische.

Bevorzugt enthalten die Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel, 5 Photoinitiatoren, z.B. in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper. Es ist günstig, wenn die Absorption der Photoinitiatoren im Wellenlängenbereich von 260 bis 450 nm liegt. Beispiele für Photoinitiatoren sind Benzoin und -derivate, Acetophenon und -derivate, z.B. 2,2-Diacetoxyacetophenon, Benzophenon und -derivate, Thioxanthon und -derivate, Anthrachinon, 1-Benzoylcyclohexanol, phosphororganische 10 Verbindungen, wie z.B. Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren können allein oder in Kombination eingesetzt werden. Außerdem können weitere synergistische Komponenten, z.B. tertiäre Amine, eingesetzt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Klarlacküberzugsmittel und/oder 15 Versiegelungsüberzugsmittel können thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren enthalten. Beispiele für thermolabile Radikalinitiatoren sind: organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren, wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. Die bevorzugten Einsatzmengen liegen 20 zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel können transparente Pigmente oder Füllstoffe sowie lackübliche Additive, wie z.B. Antioxidantien, Sensibilisatoren, Verlaufsmittel, 25 Rheologiesteuerer sowie Lichtschutzmittel in lacküblichen Mengen enthalten.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel weisen beispielsweise einen Festkörpergehalt von 25 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, ebenfalls bevorzugt 25 bis 60 Gew.-% auf. Als 30 Klarlacküberzugsmittel weisen sie bevorzugt einen Festkörpergehalt von 30 bis 70 Gew.-% auf, als Versiegelungsüberzugsmittel einen Festkörpergehalt von 25 bis 60 Gew.-%.

Der Festkörper wird gebildet durch den Harzfestkörper sowie weitere nicht-flüchtige Bestandteile.

Im allgemeinen handelt es sich bei den Klarlacküberzugsmitteln um Überzugsmittel auf Basis organischer Lösemittel. Ihr Festkörpergehalt beträgt dann beispielsweise 45 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 60 Gew.-%. Im allgemeinen handelt es sich bei den Versiegelungsüberzugsmitteln ebenfalls um Überzugsmittel auf Basis organischer Lösemittel. Ihr Festkörpergehalt beträgt dann 30 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 55 Gew.-%. Sowohl die Klarlacküberzugsmittel als auch die Versiegelungsüberzugsmittel enthalten dann flüchtige organische Lösemittel, wie beispielsweise Glykolether, wie Butylglykol, Butyldiglykol, Dipropylenglykoldimethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Ethylenglykoldimethylether; Glykoletherester, wie Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Butyldiglykolacetat, Methoxypropylacetat; Ester, wie Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat; Ketone, wie Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, Solvesso 100 (eingetragenes Warenzeichen für ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 155 bis 185°C) und aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Es kann sich bei den Versiegelungsüberzugsmitteln aber auch um wäßrige Überzugsmittel handeln, beispielsweise als Emulsion mit einem Festkörpergehalt von 25 bis 45 Gew.-%. Es kann sich bei den Klarlacküberzugsmitteln ebenfalls auch um wäßrige Überzugsmittel, beispielsweise mit einem Festkörpergehalt von 30 bis 70 Gew.-% handeln, beispielsweise als Emulsion. Dabei kann sowohl bei den Klarlacküberzugsmitteln als auch bei den Versiegelungsüberzugsmitteln der emulgierte Zustand durch Zusatz externer Emulgatoren erreicht werden oder es handelt sich um Systeme, die in Wasser selbstemulgierend wirkende Gruppen, beispielsweise ionische Gruppen enthalten. Die Emulsionssysteme können ebenfalls organische Lösemittel, insbesondere wassermischbare Lösemittel enthalten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die Klarlacküberzugsmittel auf zuvor auf



Substrate aufgebraute farb- und/oder effeetgebende, bevorzugt getrocknete oder ausgehärtete Basislacksehidten aufgebraut. Die Basislacksehidten können aus lösemittelbasierenden oder wäßrigen Basislacken aufgebraut werden. Die Basislacke enthalten übliche physikalisch trocknende und/oder chemisch vernetzende Bindemittel, anorganische und/oder organische Buntpigmente und/oder Effektpigmente, wie z.B. Metallic- oder Perlglanzpigmente sowie gegebenenfalls lackübliche Hilfsstoffe, wie z.B. Katalysatoren, Verlaufsmittel oder Antikratermittel. Diese Basislacke werden auf übliche Substrate entweder direkt oder auf vorbeschichtete Substrate aufgebraut. Die Substrate können vor dem Basislackauftrag z.B. mit üblichen Grundierungs-, Füller- und Zwischensehidten versehen werden, wie sie z.B. für Mehresehidtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor üblich sind. Als Substrate sind Metall- oder Kunststoffteile geeignet, beispielsweise Automobilkarossen und deren Teile. Vor der weiteren Beschichtung mit dem Klarlacküberzugsmittel werden die Basislacksehidten abgelüftet oder bevorzugt unter solchen Bedingungen getrocknet und gegebenenfalls chemisch ausgehärtet, beispielsweise eingebrannt, daß sie nur geringe Anteile von flüchtigen Substanzen enthalten. Besonders zum Zeitpunkt der strahleninduzierten Vernetzungsreaktion durch radikalische Polymerisation der als Deckschicht auf die Basislacksehidte aufgebrauten Klarlacküberzugsschicht sollen keine wesentlichen Anteile an flüchtigen Bestandteilen mehr in der Basislacksehidte enthalten sein. Die Trocknung und gegebenenfalls chemische Aushärtung der Basislacksehidte kann bei Umgebungstemperatur oder Temperaturen beispielsweise bis zu 150°C erfolgen. Dabei ist eine chemische Vernetzungsreaktion der Basislacksehidte nicht ausgeschlossen.

Die Klarlacküberzugsmittel werden in einer Trockensehidtdicke von beispielsweise bevorzugt 25 bis 50 µm auf zuvor aufgebraute farb- und/oder effeetgebende Basislacksehidten aufgebraut.

Bei der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer Versiegelungsschicht zu sehenden äußeren Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats kann es sich um eine Einschichtdecklackierung handeln, bevorzugt handelt es sich um äußere Decklacksehidten oder äußere Klarlacksehidten mehresehidtiger Lackierungen, insbesondere beispielsweise Basislack/Klarlack-Decklackierungen, von Kraftfahrzeugen

oder Kraftfahrzeugteilen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf die äußere Überzugsschicht lackierter Substratoberflächen aufzubringenden Versiegelungsschichten sollen die Beständigkeit  
5 der lackierten Substrate gegenüber Verkratzungen, beispielsweise Waschverkratzung oder Verkratzung infolge Gebrauchsbeanspruchung erhöhen. Sie können auf die gesamte sichtbare äußere Oberfläche eines Substrats oder nur auf Teilflächen davon, insbesondere kratzgefährdete Stellen aufgebracht werden. Beispiele für während des Gebrauchs besonders kratzgefährdete Stellen eines Kraftfahrzeugs sind Stellen im Bereich der  
10 Schlösser oder Türgriffe sowie von Ladekanten oder Türeinstiegen, insbesondere beispielsweise, wenn es sich um ausladende, unterhalb der Türeinstiege befindliche Schweller handelt, die beim Ein- und Aussteigen einer besonderen Kratzbeanspruchung ausgesetzt sind. Weitere Beispiele für kratzgefährdete Stellen einer Kraftfahrzeugkarosserie sind Stellen, die zur Aufnahme äußerer Lasten geeignet sind,  
15 beispielsweise das Dach oder das Fahrzeugheck.

Die Versiegelungsüberzugsmittel werden in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise bevorzugt 10 bis 30  $\mu\text{m}$  auf die äußere Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats aufgebracht. Es kann zweckmäßig sein, die lackierte und zu  
20 versiegelnde Oberfläche vor Applikation des Versiegelungsüberzugsmittels anzuschleifen.

Bevorzugt geschieht die Applikation des Klarlacks und/oder Versiegelungsüberzugsmittels durch Spritzauftrag.

25 Gegebenfalls kann vor der Aushärtung des Klarlacküberzugs und/oder des Versiegelungsüberzugs kurz abgelüftet werden. Oftmals ist es zweckmäßig und bevorzugt, das Ablüften durch Erwärmen, beispielsweise bevorzugt unter Zuhilfenahme von Infrarotbestrahlung zu unterstützen. Es kann zweckmäßig sein, Maßnahmen während Applikation und Ablüften zu treffen, die einen Zutritt von Licht einer Wellenlänge  
30 kleiner 380 nm weitestgehend unterbinden.

Im Anschluß an die gegebenenfalls gewährte Ablüftphase wird die Klarlackschicht und/oder Versiegelungsschicht energiereicher Strahlung ausgesetzt. Dabei handelt es sich

beispielsweise um Elektronenstrahlung oder bevorzugt um ultraviolette Strahlung. UV-Strahlenquellen mit Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm, bevorzugt von 200 bis 400 nm sind bevorzugt. Beispiele für solche UV-Strahlenquellen sind gegebenenfalls dotierte Quecksilberhochdruck-, -mitteldruck- und -niederdruckstrahler, Gasentladungsröhren, wie z.B. Xenonniederdrucklampen, mikrowellenangeregte UV-Strahler, Schwarzlichtröhren, Hochenergie-Elektronenblitz-Einrichtungen, wie z.B. UV-Blitzlampen.

Die UV-Strahlenquellen können kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitend ausgelegt sein. Eine Möglichkeit für kurzzeitig an- und ausschaltbare (taktbare) UV-Quellen besteht in der Vorschaltung von z.B. beweglichen Blenden oder es werden UV-Blitzlampen eingesetzt.

Die Anordnung der Strahlenquellen ist im Prinzip bekannt, sie kann den Gegebenheiten des Substrats und/oder der mit der unausgehärteten Versiegelungsüberzugsschicht versehenen Stellen eines Substrats, beispielsweise einer Automobilkarosserie oder deren Teilen angepaßt werden. Beispielsweise kann das Substrat im Ganzen bestrahlt werden, z.B. während des Durchlaufens eines UV-Bestrahlungstunnels oder es kann ein Strahlungsvorhang verwendet werden, der sich relativ zum Substrat bewegt. Außerdem kann über eine automatische Vorrichtung eine punktförmige Strahlenquelle oder ein Kleinflächenstrahler über das Substrat und/oder betreffende Stellen des Substrats geführt werden.

Der Abstand der Strahlenquelle kann fest sein oder er wird auf einen gewünschten Wert der Substratform angepaßt. Die Abstände der Strahlenquellen liegen bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 cm, besonders bevorzugt 5 bis 30 cm, zur Oberfläche der unausgehärteten Klarlackschicht bzw. Versiegelungsschicht.

Selbstverständlich können die beispielhaft aufgezählten Verfahrensmaßnahmen auch kombiniert werden. Das kann in einem einzigen Prozeßschritt erfolgen oder in zeitlich oder räumlich voneinander getrennten Prozeßschritten.

Die Bestrahlungsdauer liegt beispielsweise im Bereich der Dauer eines UV-Blitzes von beispielsweise 100 Millisekunden bis 5 Minuten, je nach verwendetem Bestrahlungsverfahren und Art und Anzahl der UV-Strahlungsquellen. Bevorzugt ist eine Bestrahlungsdauer, d.h. eine eigentliche Einwirkungszeit der UV-Strahlung auf die unausgehärtete Klarlackschicht bzw. Versiegelungsschicht von unter 5 Minuten.

Nach der Aushärtung der Klarlackschicht und/oder Versiegelungsschicht kann eine thermische Behandlung derselben durch Konvektion, IR- und/oder NIR-Bestrahlung angeschlossen werden, beispielsweise falls die Klarlackschicht und/oder Versiegelungsschicht aus einem thermolabile Radikalinitiatoren enthaltenden Klarlacküberzugsmittel und/oder Versiegelungsüberzugsmittel aufgebracht worden ist.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen verleihen den mit ihnen versehenen Substraten, beispielsweise Kraftfahrzeugkarossen oder deren Teilen, Widerstandsfähigkeit gegenüber Verkratzungen, beispielsweise Waschverkratzung oder Verkratzung infolge Gebrauchsbeanspruchung. Beispiele für während des Gebrauchs besonders kratzgefährdete Stellen eines Kraftfahrzeugs sind Stellen im Bereich der Schlösser oder Türgriffe sowie von Ladekanten, Türeinstiegen oder Schwellern. Weitere Beispiele für kratzgefährdete Stellen einer Kraftfahrzeugkarosserie sind Stellen, die zur Aufnahme äußerer Lasten geeignet sind, beispielsweise das Dach oder das Fahrzeugheck. Die erfindungsgemäß hergestellten Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen sind daher besonders geeignet als Fahrzeug- und Fahrzeugteilelackierungen.

Farbton- und Effektabweichungen der Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen als Folge einer Anlösung des Basislacks nach der Applikation des Klarlacks sind nicht zu beobachten. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen und/oder Versiegelungsschichten zeichnen sich aus durch hervorragende Kratzfestigkeit und eine gute Flexibilität.

Beispiele 1a-1 (Herstellung von Urethanacrylaten aus Polyol, Polyisocyanat und Butandiolmonoacrylat (BDMA), allgemeine Herstellungsvorschrift):

Entsprechend Tabelle 1 werden 70 bzw. 80 gew.-%ige Lösungen von Urethanacrylaten  
5 hergestellt, indem zunächst das Polyol im Lösemittel (LM) bei 65°C gelöst wird.  
Anschließend wird bei 65°C das Polyisocyanat zugegeben und der Ansatz auf 70°C  
geheizt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird bei 80°C bis zur konstanten  
NCO-Zahl gefahren. Danach werden 4-Methoxyphenol (Inhibitor) und DBTL  
(Katalysator) in einer Menge von jeweils 0,05 Gew.-%, bezogen auf den gesamten  
10 Ansatz zugegeben. Bei 60°C wird BDMA so zudosiert, daß 80°C nicht überschritten  
werden. Anschließend wird nach Erreichen einer NCO-Zahl  $< 0,1$  der Festkörpergehalt  
mit Lösemittel (LM) eingestellt.

Nach diesem Verfahren wurden die in Tabelle 1 angegebenen Beispiele durchgeführt.

Tabelle 1

Beispiel	LM	1 Mol Polyisocyanat	Mol Polyol	Mol BDMA	Festkörpergehalt (Gew.-%)	errechnete Molmasse	errechnete Funktionalität
1a	Butylacetat	trimeres HDI	0,25 NPG	2,5	80	1279	3,33
1b	Butylacetat	trimeres HDI	0,125 NPG	2,75	80	1122	3,14
1c	Butylacetat	trimeres HDI	0,5 NPG	2	80	1826	4
1d	Butylacetat	trimeres HDI	0,375 NPG	2,25	80	1498	3,6
1e	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 NPG	2,75	80	1122	3,14
1f	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 NPG	2,75	70	1230	3,14
1g	o-Xylol	trimeres IPDI	0,125 Hexandiol	2,75	70	1232	3,14
1h	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 BEPD	2,75	80	1130	3,14
1i	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 Hexandiol	2,75	80	1124	3,14
1k	o-Xylol	trimeres HDI	0,083 TMP	2,75	80	1176	3,3
1l	o-Xylol	HDI-Biuret	0,125 NPG	2,75	80	1122	3,14
1m	Butylacetat	Trimeres HDI	./.	3	80	1005	3

Verwendete Abkürzungen:

BDMA, Butandiolmonoacrylat

DBTL, Dibutylzinndilaurat

HDI, Hexandiisocyanat

5 IPDI, Isophorondiisocyanat

NPG, Neopentylglykol

BEPD, Butylethylpropandiol

TMP, Trimethylolpropan

10 Beispiel 1n (Herstellung eines Urethanacrylats):

Es wird eine 70 gew.-%ige Lösung eines Urethanacrylats hergestellt, indem zunächst 1,5 mol Pentaerythrittriacrylat in Butylacetat bei 65°C gelöst werden. Anschließend wird bei 65°C 1 mol HDI-Biuret zugegeben und der Ansatz auf 70°C geheizt. Nach Beendigung  
15 der exothermen Reaktion wird bei 80°C bis zur konstanten NCO-Zahl gefahren. Danach werden 4-Methoxyphenol (Inhibitor) und DBTL (Katalysator) in einer Menge von jeweils 0,05 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Ansatz zugegeben. Bei 60°C werden 1,5 mol BDMA so zudosiert, daß 80°C nicht überschritten werden. Anschließend wird nach Erreichen einer NCO-Zahl  $< 0,1$  der Festkörpergehalt auf 70 Gew.-% in Butylacetat  
20 eingestellt. Das Urethanacrylat hat eine errechnete Molmasse von 1236 und eine errechnete Funktionalität von 6.

Beispiele 2a-i (Herstellung von Klarlacküberzugsmitteln und Mehrschichtlackierungen, erfindungsgemäß):

25

Die Harzlösungen aus den Beispielen 1a-e und 1h-l werden jeweils mit Butylacetat auf einen Festkörpergehalt von 60 Gew.-% verdünnt. Jeweils 97 Gew.-Teile dieser Lösungen werden jeweils mit 0,1 Gew.-Teilen eines radikalisch polymerisierbaren Silikon-Verlaufsadditivs, 1 Gew.-Teil eines Lichtschutzmittels (HALS, hindered amine light  
30 stabilizer), 0,5 Gew.-Teilen eines UV-Absorbers auf Benzotriazol-Basis, 1 Gew.-Teil eines Photoinitiators aus der Gruppe der alpha-Hydroxyketone und 0,4 Gew.-Teilen eines Photoinitiators aus der Gruppe der Acylphosphinoxide vermischt.

Die so erhaltenen Klarlacküberzugsmittel werden jeweils durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 35 µm auf mit einer dreischichtigen Vorbeschichtung aus  
5 kathodischer Tauchlack (KTL)-Grundierung, Füller-, und 10 Minuten bei 80°C getrockneter Basislacksschicht versehene Prüfbleche aufgebracht. Nach 10 minütigem Ablüften bei 60°C wird die Klarlacküberzugsschicht durch UV-Bestrahlung gehärtet (Quecksilbermitteldruckstrahler mit einer Leistung von 100 W/cm, Objektabstand 14 cm, Bandgeschwindigkeit 1,5 m/min).

10 Beispiele 3a-k (Herstellung von Versiegelungsüberzugsmitteln und versiegelten Mehrschichtlackierungen, erfindungsgemäß):

Die Harzlösungen aus den Beispielen 1a bis e und 1h-m werden jeweils mit Butylacetat  
15 auf einen Festkörpergehalt von 40 Gew.-% verdünnt. Jeweils 97 Gew.-Teile dieser Lösungen werden jeweils mit 0,1 Gew.-Teilen eines radikalisch polymerisierbaren Silikon-Verlaufsadditivs, 1 Gew.-Teil eines Lichtschutzmittels (HALS, hindered amine light stabilizer), 0,5 Gew.-Teilen eines UV-Absorbers auf Benzotriazol-Basis, 1 Gew.-Teil eines Photoinitiators aus der Gruppe der alpha-Hydroxyketone und 0,4 Gew.-Teilen eines  
20 Photoinitiators aus der Gruppe der Acylphosphinoxide vermischt.

Die so erhaltenen Versiegelungsüberzugsmittel werden jeweils durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 20 µm auf mit einer typischen vierschichtigen  
25 Automobillackierung (kathodische Tauchlack (KTL)-Grundierung, Füller-, Basislack- und Klarlacksschicht) versehene Prüfbleche aufgebracht. Nach 5 minütigem Ablüften bei 60°C wird die Versiegelungsüberzugsschicht durch UV-Bestrahlung gehärtet (Quecksilbermitteldruckstrahler mit einer Leistung von 100 W/cm, Objektabstand 14 cm, Bandgeschwindigkeit 1,5 m/min).

30 Beispiele 2 k-m (Herstellung von Klarlacküberzugsmitteln und Mehrschichtlackierungen, Vergleichsbeispiele):



Es wird wie in den Beispielen 2a-i gearbeitet, wobei jedoch die Harzlösungen aus den Beispielen 1f, g, n verwendet werden.

- 5 Die Klarlacküberzugsmittel 2a-m führten nicht zu einer farbtönverändernden Anlösung des Basislacks.

Tabelle 2 stellt technologische Prüfergebnisse der Mehrschichtlackierungen 2a-m zusammen:

10

Mehrschichtlackierung	Harzlösung aus Beispiel	Restglanz (%) <sup>1)</sup>	Elastizität <sup>2)</sup>
Erfindungsgemäße Beispiele			
2a	1a	84	4,9
2b	1b	80	5,3
2c	1c	82	5,0
2d	1d	80	5,0
2e	1e	83	5,3
2f	1h	79	5,3
2g	1i	82	5,4
2h	1k	83	5,2
2i	1l	82	5,5
Vergleichsbeispiele:			
2k	1f	25	3,6
2l	1g	23	4,3
2m	1n	68	3,2

- 1) Gemessen wurde der Restglanz in % (Verhältnis aus Anfangsglanz (20°) der Mehrschichtlackierung zu deren Glanz nach Waschverkratzung, Glanzmessung

jeweils bei einem Beleuchtungswinkel von 20°). Die Waschverkratzung wurde unter Verwendung der Laborwaschstraße der Firma Amtec Kistler durchgeführt (vgl. Th. Klimmasch und Th. Engbert, Entwicklung einer einheitlichen Laborprüfmethode für die Beurteilung der Waschstraßenbeständigkeit von Automobil-Decklacken, in 5 DFO-Berichtsband 32, Seiten 59 bis 66, Technologie-Tage, Berichtsband des Seminars am 29. und 30.4.97 in Köln, Herausgeber Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V., Adersstraße 94, 40215 Düsseldorf).

- 10 2) Gemessen wurde die Tiefung gemäß DIN ISO 1520.

Beispiele 3 l-n (Herstellung von Versiegelungsüberzugsmitteln und versiegelten Mehrschichtlackierungen, Vergleichsbeispiele):

15

Es wird wie in den Beispielen 3a-k gearbeitet, wobei jedoch die Harzlösungen aus den Beispielen 1f, g, n verwendet werden.

Tabelle 3 stellt technologische Prüfergebnisse der versiegelten Mehrschichtlackierungen 3a-n zusammen:

Versiegelte Mehrschichtlackierung	Harzlösung aus Beispiel	Restglanz (%) <sup>1)</sup>	Elastizität <sup>2)</sup>
erfindungsgemäße Beispiele			
3a	1a	84	5,8
3b	1b	80	6,2
3c	1m	80	6,3
3d	1c	82	5,5
3e	1d	80	5,8
3f	1e	83	6,0
3g	1g	79	6,1
3h	1i	82	6,0
3i	1k	83	5,9
3k	1l	82	6,0
Vergleichsbeispiele:			
3l	1f	25	4,5
3m	1g	23	6,0
3n	1n	68	3,8

1) Gemessen wurde der Restglanz in % (Verhältnis aus Anfangsglanz (20°) der versiegelten Mehrschichtlackierung zu deren Glanz nach Waschverkratzung, Glanzmessung jeweils bei einem Beleuchtungswinkel von 20°). Die Waschverkratzung wurde unter Verwendung der Laborwaschstraße der Firma Amtec Kistler durchgeführt (vgl. Th. Klimmasch und Th. Engbert, Entwicklung einer einheitlichen Laborprüfmethode für die Beurteilung der Waschstraßenbeständigkeit von Automobil-Decklacken, in DFO-Berichtsband 32, Seiten 59 bis 66, Technologie-Tage, Berichtsband des Seminars am 29. und 30.4.97 in Köln, Herausgeber Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V., Adersstraße 94, 40215 Düsseldorf).

2) Gemessen wurde die Tiefung gemäß DIN ISO 1520.

Patentansprüche:

5

1. Verfahren zur Herstellung einer Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierung und/oder einer transparenten Versiegelungsschicht auf der äußeren Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats, bei dem man eine durch radikalische Polymerisation härtbare Klarlackschicht auf eine zuvor aufgebraute farb- und/oder
- 10 effeetgebende Basislackschicht und/oder ein transparentes, durch radikalische Polymerisation härtbares Überzugsmittel auf der lackierten Oberfläche eines Substrats aufbringt und unter Einwirkung energiereicher Strahlung aushärtet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Aufbringung der äußeren Klarlackschicht und/oder Versiegelungsschicht ein transparentes Überzugsmittel verwendet, dessen
- 15 Harzfestkörper besteht aus:

- I. 70 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Oligo- und/oder Prepolymerer und
- 20 II. 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Reaktivverdünner mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500,

wobei die Komponente I zu 75 bis 100 Gew.-% aus einem aliphatischen

25 Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826 besteht, welches erhältlich ist durch Umsetzung von acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-Atomen und/oder von solchen Diisocyanaten abgeleiteten Polyisocyanaten mit einer oder mehreren

30 niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxygruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen

aliphatischen Diolen und/oder Polyolen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Harzfestkörper des transparenten Überzugsmittels besteht aus:

5

I. 90 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Oligo- und/oder Prepolymerer und

10

II. 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Reaktivverdünner mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als acyclische aliphatische Diisocyanate mit 8 C-Atomen Methylpentandiisocyanat (MPDI) und/oder Hexandiisocyanat (HDI) und als von diesen abgeleitete Polyisocyanate solche mit Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Uretidiongruppen und/oder Biuretgruppen verwendet werden.

20

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanat das Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret und/oder das sich von HDI ableitende Isocyanurat verwendet werden.

25

5. Verfahren zur Herstellung einer Versiegelungsschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die transparente Versiegelungsschicht auf eine Einschichtdecklackierung oder auf die äußere Decklacksschicht oder äußere Klarlacksschicht mehrschichtiger Lackierungen aufgebracht wird.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Lackierung und/oder Versiegelung von Kraftfahrzeugen oder Kraftfahrzeugteilen durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die

Versiegelungsschicht auf besonders kratzgefährdete Stellen der Oberfläche eines lackierten Substrats aufgetragen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Versiegelungsschicht auf Stellen im Bereich der Schlösser, Türgriffe, Türeinstiege, Ladekanten, Dach und/oder Heck eines Kraftfahrzeugs aufgetragen wird.
9. Substrat, lackiert nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 8.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/09387

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B05D7/00 B05D7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 35 447 C (HERBERTS GMBH) 20 November 1997 (1997-11-20)	1,2,5-9
Y	page 1, line 38 - line 42 page 3, line 10 - line 41 page 4, line 5 - line 12 page 4, line 62 - line 64 claim 1	3,4
Y	DE 196 04 177 A (HENKEL KGAA) 7 August 1997 (1997-08-07) column 4, line 67 -column 5, line 20	3,4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 May 2001

Date of mailing of the international search report

08/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Slembrouck, I

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09387

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19635447 C	20-11-1997	AU 3527897 A	05-03-1998
		CA 2214281 A	28-02-1998
		EP 0826431 A	04-03-1998
		JP 10085660 A	07-04-1998
DE 19604177 A	07-08-1997	WO 9729141 A	14-08-1997
		EP 0879254 A	25-11-1998
		JP 2000504750 T	18-04-2000



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B05D7/00 B05D7/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 35 447 C (HERBERTS GMBH) 20. November 1997 (1997-11-20)	1,2,5-9
Y	Seite 1, Zeile 38 - Zeile 42 Seite 3, Zeile 10 - Zeile 41 Seite 4, Zeile 5 - Zeile 12 Seite 4, Zeile 62 - Zeile 64 Anspruch 1	3,4
Y	DE 196 04 177 A (HENKEL KGAA) 7. August 1997 (1997-08-07) Spalte 4, Zeile 67 - Spalte 5, Zeile 20	3,4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Mai 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Slembrouck, I

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

mz des Aktenzeichen

PCT/EP 00/09387

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19635447 C	20-11-1997	AU 3527897 A	05-03-1998
		CA 2214281 A	28-02-1998
		EP 0826431 A	04-03-1998
		JP 10085660 A	07-04-1998
DE 19604177 A	07-08-1997	WO 9729141 A	14-08-1997
		EP 0879254 A	25-11-1998
		JP 2000504750 T	18-04-2000